

doi:10.3969/j.issn.0253-2417.2022.06.012

紫荆、湖北紫荆中单宁化学结构及其抗氧化活性研究



WANG Minghao

王明豪¹, 张静涵¹, 赵京轲¹, 张亮亮², 骆嘉言^{1*}

(1.南京林业大学 材料科学与工程学院,江苏 南京 210037; 2.华侨大学
先进碳转化技术研究院,福建 厦门 361021)

摘 要:对紫荆叶片、湖北紫荆叶片及荚果中可溶缩合单宁(ECT)含量进行了测定,并利用核磁共振(NMR)联合反相高效液相色谱-质谱(RP-HPLC-MS)技术对其化学结构进行了分析,同时采用DPPH法及铁离子还原/抗氧化能力(FRAP)法研究了其抗氧化能力。研究表明:紫荆叶片、湖北紫荆叶片及荚果中单宁的质量分数分别为151.56、96.75和198.12 mg/g;构成3种缩合单宁的黄酮-3-醇的结构单元主要为原花青素及原翠雀素,且其结构单元C3位上具有酰化结构;3种缩合单宁均表现出一定的抗氧化活性,清除DPPH自由基(DPPH·)的半数抑制质量浓度(IC₅₀)值为67.02~97.70 mg/L,均优于阳性对照BHA;当质量浓度为125 mg/L时,3种缩合单宁的总抗氧化能力FRAP值为3.51~5.56 mmol/g,低于阳性对照BHA的6.51 mmol/g。紫荆叶片单宁表现出优异的抗氧化活性,其清除DPPH·的IC₅₀值为67.02 mg/L,优于阳性对照Vc(76.65 mg/L);其总抗氧化能力FRAP值达到5.56 mmol/L。

关键词:紫荆;湖北紫荆;缩合单宁;¹³C NMR;RP-HPLC;抗氧化能力

中图分类号:TQ35;TQ91

文献标志码:A

文章编号:0253-2417(2022)06-0084-07

引文格式:王明豪,张静涵,赵京轲,等.紫荆、湖北紫荆中单宁化学结构及其抗氧化活性研究[J].林产化学与工业,2022,42(6):84-90.

Chemical Structure of Tannins in *Cercis chinensis* and *Cercis glabra* and Their Antioxidant Activity

WANG Minghao¹, ZHANG Jinghan¹, ZHAO Jingke¹, ZHANG Liangliang², LUO Jiayan¹

(1.College of Material Science and Engineering,Nanjing Forestry University,Nanjing 210037,China; 2.Academy of Advanced Carbon Conversion Technology,Huaqiao University,Xiamen 361021,China)

Abstract: The contents of extractable condensed tannins (ECT) in *Cercis chinensis*, *Cercis gigantea* leaves and pods were determined. The chemical structure were analyzed by nuclear magnetic resonance (NMR) combined with reversed-phase high performance liquid chromatography-mass spectrometry (RP-HPLC-MS), and the antioxidant activities were determined by DPPH scavenging assay and ferric reducing/antioxidant power (FRAP) assay. The results showed that the mass fractions of tannins in *C. chinensis*, *C. glabra* leaves and pods were 151.56, 96.75 and 198.12 mg/g, respectively. The structural units of flavan-3-ols which constituted three condensed tannins, were mainly procyanidin and prodelphinidin, and there were galloylated structures at the C3 position in their structural unit. All three condensed tannins had certain antioxidant activity. The median inhibitory concentration (IC₅₀) values of the three condensed tannins for scavenging DPPH free radicals (DPPH·) were 67.02–97.70 mg/L, which were all higher than that of positive control BHA. The FRAP values of three condensed tannins was 3.51–5.56 mmol/g at the mass fraction of 125 mg/L, which were lower than the positive control BHA (6.51 mmol/g). Among them, the tannins of *C. chinensis* leaves showed excellent antioxidant activity, and its IC₅₀ values of clearance rate of DPPH· was 67.02 mg/L, which was better than the positive control Vc (76.65 mg/L). Meanwhile, its FRAP value was 5.56 mmol/L.

Key word: *Cercis chinensis*; *Cercis gigantea*; condensed tannin; ¹³C NMR; RP-HPLC; antioxidant activity

收稿日期:2021-12-13

基金项目:江苏省第五期“333工程”资助科研项目(BRA2016381)

作者简介:王明豪(1998—),男,河南周口人,硕士生,主要从事植物源提取物在木材改性中的应用;**E-mail:**WMH3011@163.com

*通讯作者:骆嘉言,副教授,硕士生导师,主要从事木材鉴定及木材改性研究;**E-mail:**luojiayan@njfu.edu.cn。

紫荆,为本土豆科植物,在我国有着广泛的栽培,有重要的药用价值。湖北紫荆,又名巨紫荆,为紫荆的近属种,是一种主要用于园林绿化的乔木,尚无对其化学成分进行研究的报道,有待于对其开展研究从而进行开发利用。现有研究表明,紫荆中富含黄酮类化合物^[1],而黄酮类化合物与植物中的缩合单宁有着密切的生源关系。缩合单宁又称聚黄烷醇类多酚,是植物体内产生的一类衍生于黄烷化合物的多酚类物质,为羟基黄烷类单体组成的缩合物^[2],绝大部分为多聚原花色素,是一种多分散体系。实际上人们很难通过分离纯化获得单一结构的纯的多聚原花色素,往往只能得到相对分子质量在一定范围内的多聚原花色素,因而对所获得的多聚原花色素组分进行准确的结构特征描述是非常重要的^[3]。多酚类化合物作为植物的次生代谢产物,广泛存在于植物界,可以帮助植物免受病原菌、真菌及昆虫的侵害^[4]。此外,单宁还具有多种生物活性,抗氧化活性便是其中之一^[5]。本研究对紫荆和湖北紫荆不同部位缩合单宁的含量进行了测定,通过 NMR、RP-HPLC 技术对紫荆及湖北紫荆单宁化学结构开展研究,并对其抗氧化能力进行了测定,以期为更好地开发利用紫荆、湖北紫荆资源提供理论基础。

1 实验

1.1 原料、试剂与仪器

紫荆(*Cercis chinensis* Bunge)、湖北紫荆(*Cercis glabra* Pampan.)叶片 2021 年 7 月采于南京林业大学校园内,湖北紫荆荚果 2021 年 9 月采于南京林业大学校园内,洗净后于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存。丙酮、甲醇、盐酸、醋酸、醋酸钠、正丁醇、苜蓿醇、三氟乙酸、三氯化铁,均为国产分析纯试剂;乙腈为色谱纯;色谱填料 Sephadex LH-20, Cytiva 公司;氘代丙酮、氘代水,北化二厂;1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)、2,4,6-三吡啶基三嗪(TPTZ),Sigma 公司;丁基羟基茴香醚(BHA,纯度 98%)、抗坏血酸(Vc),分析标准品,上海麦克林生化科技有限公司;一级水。

JJ-2BS 组织捣碎机,中国 VRERA 公司;FD-1 型冷冻干燥机,日本 EYELA 公司; Cary 8454 型紫外/可见分光光度计,美国 Agilent 公司;Avance III 600MHz 高分辨核磁共振仪,德国 Bruker 公司;LTQ Orbitrap XL 液相色谱-质谱联用仪,美国 Thermo 公司。

1.2 缩合单宁的提取与纯化

新鲜紫荆叶、湖北紫荆叶片及荚果洗净后 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰冻,冻干机中冻干后用组织捣碎机研磨成粉,储藏于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 备用。取 20 g 植物材料粉末,加入 200 mL 70% (体积分数,下同)丙酮,浸提 1 h,重复 3 次,合并提取液在 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下旋蒸去除丙酮和部分水,水相冷冻干燥后得到单宁粗提物。粗提物用少量 50% (体积分数,下同)甲醇溶液溶解后上 Sephadex LH-20 色谱柱,用 50% 甲醇溶液淋洗去除杂质,70% 丙酮溶液洗脱并收集纯化的单宁组分。 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 旋转减压蒸发除去丙酮和部分水,剩余水相冷冻干燥,即得纯化单宁。样品置于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保存备用,所有后续分析均使用该纯化后的样品。

1.3 可溶缩合单宁含量的测定

1.3.1 样品溶液的制备 取 0.1 g 3 种植物原料粉末,与 2 mL 70% 丙酮溶液混合,于 25 mL 容量瓶中用甲醇定容,室温下避光保存。

1.3.2 可溶缩合单宁含量的测定 参考文献^[6]的方法,取 1 mL 过滤后的样品溶液,加入 6 mL 正丁醇-盐酸(体积比 95:5,下同)溶液,沸水浴处理 75 min。冷却至室温后在 550 nm 处用分光光度计测定其吸光度,甲醇作为空白对照。

1.3.3 标准曲线的绘制 为得到更为真实的单宁含量测定结果,以纯化后的植物单宁作为标准品,纯化后单宁经 HPLC 法检测,纯度均达到 95% 以上。将纯化得到的植物单宁样品配置成质量浓度梯度为 0、100、200、300、400 和 500 mg/L 的甲醇溶液,各质量浓度取 1 mL,加入 6 mL 正丁醇-盐酸溶液,按上述方法处理后,测定吸光度并绘制成相应的标准曲线,可得紫荆叶片单宁含量标准曲线 $y = 0.9652x + 0.0146$ ($R^2 = 0.9965$)、湖北紫荆叶片单宁含量标准曲线 $y = 1.043x + 0.0357$ ($R^2 = 0.99$)、湖北紫荆荚果单宁含量标准曲线 $y = 1.0344x - 0.0036$ ($R^2 = 0.9934$)。

1.4 可溶缩合单宁结构分析

1.4.1 液体¹³C NMR 分析 参考文献^[7]的方法,缩合单宁的液体¹³C NMR 用 Avance III 600MHz 高分辨核磁共振仪测定。120 mg 的纯化缩合单宁用 1 mL 体积分数为 95% 的氘代丙酮溶液溶解后,转移到直径 5 mm 的核磁管中;在反转门控去偶条件下测定¹³C NMR 谱,扫描频率为 125.78 MHz,脉冲角为 45°,延迟时间为 3 s。

1.4.2 HPLC-MS 分析 样品在 HPLC 分析之前,需先经过苊硫醇的醇解。首先配置 3.3% (体积分数,下同)的盐酸-甲醇溶液、5% (体积分数,下同)苊硫醇-甲醇溶液及 5 g/L 的纯化缩合单宁甲醇溶液。反应时,取 50 μL 样品,50 μL 3.3% 盐酸-甲醇溶液和 100 μL 5% 苊硫醇-甲醇溶液,充分混匀后 40 ℃水浴 30 min,0.45 μm 滤膜过滤。

将经苊硫醇醇解的样品上机进样 20 μL,色谱柱为 Hypeisil Gold 反相柱(100 mm × 2.1 mm, 5 μm),0.1% 甲酸和乙腈为洗脱剂。流程设定如下:0 ~ 15 min,12% ~ 80% 乙腈(线性梯度);15 ~ 20 min,80% ~ 95% 乙腈;20 ~ 26 min,95% 乙腈;26 ~ 27 min,12% 乙腈;27 ~ 30 min,100% 乙腈(线性梯度)。柱温控制在 25 ℃,洗脱液流速为 0.5 mL/min,检测波长为 280 nm,紫外光谱检测范围设置在 200 ~ 600 nm。

ESI 离子源负离子扫描;扫描范围(*m/z*)为 100 ~ 1 500;雾化器温度 350 ℃,雾化器流速 10 L/min,雾化器压力 241.38 kPa,雾化器电压 3.5 kV。

1.5 抗氧化活性分析

1.5.1 DPPH 自由基清除率 DPPH 自由基(DPPH·)清除率的测定参照 Chen 等^[8]的方法,略作改动。配置 500 mg/L 的纯化单宁样品甲醇溶液,并使用二倍稀释法,得到质量浓度为 500、250、125、62.5 和 31.25 mg/L 的系列样品甲醇溶液,取不同质量浓度的样品溶液 0.1 mL 与质量分数 0.004% 的 DPPH 甲醇溶液 3 mL 于 10 mL 试管中,摇匀后室温下静置反应 30 min,使用紫外分光光度计在 517 nm 处测定吸光度(*A_s*);以甲醇为空白对照,测定其在 517 nm 处的吸光度值(*A₀*)。以 BHA、Vc 为阳性对照,配置 500、250、125、62.5 和 31.25 mg/L 系列工作溶液,测定吸光度,按下式计算 DPPH·清除率(*η*):

$$\eta = (A_0 - A_s) / A_0 \times 100\%$$

1.5.2 总抗氧化能力 参考 Benzie 等^[9]的方法,采用铁离子还原/抗氧化能力(FRAP)分析法测定纯化单宁样品的总抗氧化能力。首先,将 0.3 mol/L 醋酸钠缓冲溶液、10 mmol/L TPTZ 溶液和 20 mmol/L FeCl₃溶液以体积比 10:1:1 混合,配制 TPTZ 工作溶液。取质量浓度为 15.625 ~ 250 mg/L 的各样品、对照品溶液 0.1 mL,加入 3 mL TPTZ 工作溶液,混匀后 25 ℃反应 5 min,593 nm 处测定吸光度值。

配置 0.2、0.4、0.6、0.8 和 1.0 mmol/L 的 Vc 标准液,以甲醇为空白对照。各标准溶液分别与 TPTZ 工作液反应 5 min,593 nm 处测得吸光度值,绘制标准曲线,可得: $y = 1.2796x + 0.0384$ ($R^2 = 0.9993$)。总抗氧化能力以达到相同抗氧化能力的 Vc 的量(mmol/g)来表示。

2 结果与讨论

2.1 可溶性缩合单宁含量

经测定,紫荆叶片、湖北紫荆叶片和湖北紫荆荚果 3 种植物原料的可溶缩合单宁质量分数分别为(151.56 ± 13.64)、(96.75 ± 13.96)和(198.12 ± 7.24) mg/g。结果显示:3 种植物原料均具有较高的单宁含量,其中湖北紫荆荚果中可溶缩合单宁含量最高,紫荆叶片次之,湖北紫荆叶片中含量最低。

2.2 可溶性缩合单宁的结构分析

2.2.1 ¹³C NMR 分析 通过¹³C NMR 技术对缩合单宁进行分析,可以得到其基本结构单元的组成及其连接方式的信息。紫荆叶片、湖北紫荆叶片及荚果缩合单宁的液态¹³C NMR 分析图谱见图 1,相关化合物结构式见图 2。结果分析参考已报道的解析图谱峰信号的相关文献^[10-12]。

由图 1 和图 2 可知,δ 157 处的信号峰为 PP 或 PD 单元的 C4',而 δ 157 ~ 150 间出现的峰值为 PC 或 PD 单元的 C5、C7 和 C8a。δ 146 出现的峰值为 PD 单元的 C3' 和 C5',PC 单元的 C3'、C4' 在 δ 145 处出现峰值。PD 的 C4' 与 PC、PD 的 C1' 均在 δ 131 附近出现峰值。δ 119 出现的峰可认定为 PC 单元的

C6', δ 116 处出现的信号峰则为 PC 单元的 C2' 和 C5'。 δ 110 ~ 90 之间出现的聚集峰代表着 PC 单元的 C8、C4a 和 C6 以及 PD 单元的 C4a、C6、C8、C2' 和 C6',此外 δ 104 ~ 102 处出现信号峰代表着 A 型连接的存在。 δ 90 ~ 70 之间是缩合单宁结构单元的 C2,其出现的位置代表着黄烷-3-醇结构单元的顺式(2,3-*cis*)和反式(2,3-*trans*)结构。以 δ 80 为分界线,反式黄烷-3-醇单元 C2 的信号峰出现在 δ 85 ~ 80 处,而顺式黄烷-3-醇的信号峰则出现在 δ 80 ~ 75 处。而顺式反式对 C3 的化学位移并无太大影响,延伸单元 C3 顺式和反式异构体的信号峰均位于 δ 72 处。 δ 36 处的峰则代表着延伸单元的 C4。此外, δ 164、147、140、122 以及 110 等处峰值信号则表明缩合单宁结构单元 C3 上存在有酰基取代。

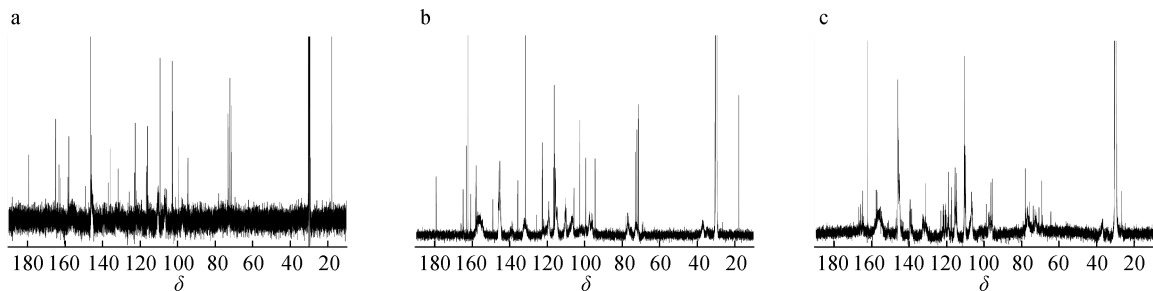
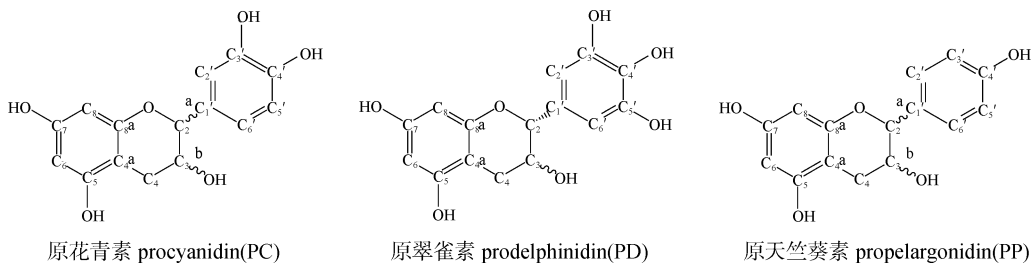
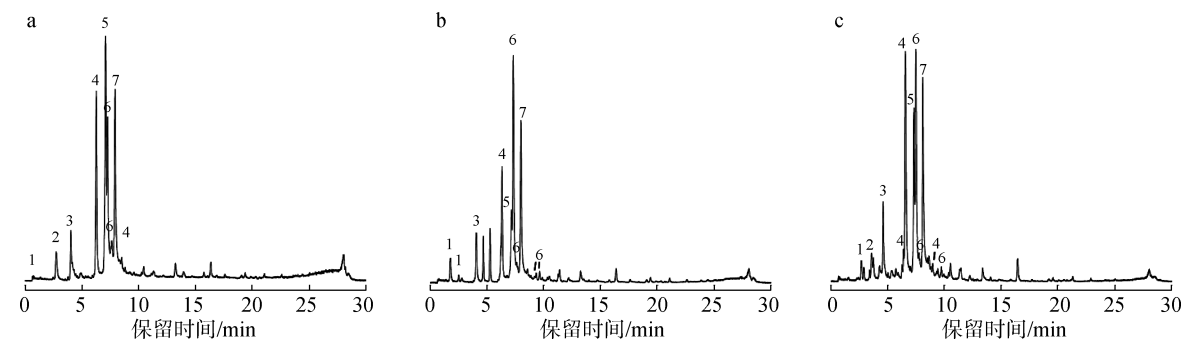


图 1 紫荆叶片 (a)、湖北紫荆叶片 (b) 和湖北紫荆荚果 (c) 缩合单宁¹³C NMR 图谱

Fig. 1 ¹³C NMR spectra of condensed tannins from *C. chinensis* (a), *C. glabra* leaves (b) and pod (c)



图上可以检测到 m/z 287.0 的 $[M - SC_7H_7 - H_2 - H]^-$ 峰, m/z 823.2 的 $[2M - H]^-$ 峰。与文献^[13] 比对判定化合物 4 及化合物 6 分别为槲儿茶素/表槲儿茶素苄硫醚及儿茶素/表儿茶素苄硫醚的一系列同分异构体。化合物 7 的 $[M - H]^-$ 峰为 m/z 563.1, 参考文献^[15-16] 推测其为由儿茶素/表儿茶素与阿福豆素/表阿福豆素(C/EC-AF/EAF) 组成的 B 型连接的二聚黄烷-3-醇。根据主要色谱峰的保留时间、特征离子峰、分子质量, 将推测化合物总结于表 1, 其中尚有一种化合物无法辨别。



1. 儿茶素/表儿茶素 catechin/epicatechin(C/EC); 2. 槲儿茶素槲酸酯/表槲儿茶素槲酸酯 gallo catechin gallate/epigallocatechin gallate(GCG/EGCG); 3. 儿茶素槲酸酯/表儿茶素槲酸酯 catechin gallate/epicatechin gallate(CG/ECG); 4. 槲儿茶素/表槲儿茶素苄硫醚 gallo catechin/epigallocatechin-benzylthioethers(GC/EGC-thio); 5. 未知 unknow; 6. 儿茶素/表儿茶素苄硫醚 C/EC-thio; 7. 儿茶素/表儿茶素-阿福豆素/表阿福豆素 C/EC-afzelechin/epiafzelechin(AF/EAF)

图 3 紫荆叶片 (a)、湖北紫荆叶片 (b) 和湖北紫荆荚果 (c) 缩合单宁 HPLC-MS 总离子流图

Fig. 3 HPLC-MS total ion flow chromatograms of condensed tannins from *C. chinensis* (a), *C. glabra* leaves (b) and pod (c)

表 1 3 种植物的缩合单宁 HPLC-MS 定性分析结果

Table 1 Qualitative analysis results of condensed tannins from three plants by HPLC-MS

编号 No.	出峰时间 retention time/min			相对分子质量 M_r	分子式 molecular formula	m/z	化合物 compound
	紫荆叶片 <i>C. chinensis</i> leave	湖北紫荆叶片 <i>C. glabra</i> leave	湖北紫荆荚果 <i>C. glabra</i> fruit				
1	0.72	1.78, 2.49	2.67	290.3	$C_{15}H_{14}O_6$	289.1	C/EC
2	2.72	—	3.56	458.4	$C_{22}H_{18}O_{11}$	457.1	GCG/EGCG
3	4.02	4.04	4.58	442.4	$C_{22}H_{18}O_{20}$	441.1	CG/ECG
4	6.26, 8.50	6.30	6.24, 6.54, 8.61	428.5	$C_{22}H_{20}O_7S$	427.1	GC/EGC-thio
5	7.07	7.13	7.29	580.0	—	579.1	未知 unknow
6	7.24, 7.31	7.30, 7.42, 9.31, 9.62	7.46, 7.54, 9.70	411.5	$C_{22}H_{22}O_6S$	411.1	C/EC-thio
7	7.91	8.11	8.08	564.6	$C_{30}H_{26}O_{11}$	563.1	C/EC-AF/EAF

根据质谱鉴定结果可以推断,3 种单宁的末端单元均主要由 C/EC 构成,并根据检测出的黄烷-3-醇苄硫醚加合物可以判断其延伸单元主要为 C/EC 及槲儿茶素/表槲儿茶素。此外质谱图中虽未检测到阿福豆素/表阿福豆素苄硫醚的存在,但化合物 7 可能代表着由 C/EC 与 AF/EAF 组成的 B 型二聚黄烷-3-醇的存在,因而不能排除延伸单元中 AF/EAF 的存在。此外,结合文献还鉴定出了 GCG/EGCG 及 CG/ECG,表明 3 种单宁均存在槲酰基取代,与核磁结果相吻合。由此可知,3 种缩合单宁均主要由原花青素及原翠雀素组成,且均存在着槲酰基取代。

2.3 抗氧化活性分析

2.3.1 DPPH·清除能力 以 50% 自由基清除时抑制剂的质量浓度 (IC_{50}) 表示 3 种缩合单宁对 DPPH·的清除能力。从图 4(a) 可以看出,3 种缩合单宁样品对 DPPH·均有较好的清除能力, IC_{50} 值均低于阳性对照组 BHA(134.11 mg/L), 其中紫荆叶片及湖北紫荆荚果缩合单宁表现出较为突出的 DPPH·清除能力,其 IC_{50} 值分别为 69.67 和 67.02 mg/L,略低于阳性对照组 Vc(76.65 mg/L); 而湖北紫荆叶片缩合单宁的 DPPH·清除能力则要稍弱一些,其 IC_{50} 值为 97.70 mg/L,要显著高于 Vc。

2.3.2 总抗氧化能力 从图 4(b) 和表 2 可以看出,随着单宁质量浓度增加,所有样品的吸光度值均有所提高,表 2 中对应的 FRAP 值则在一定范围内波动。

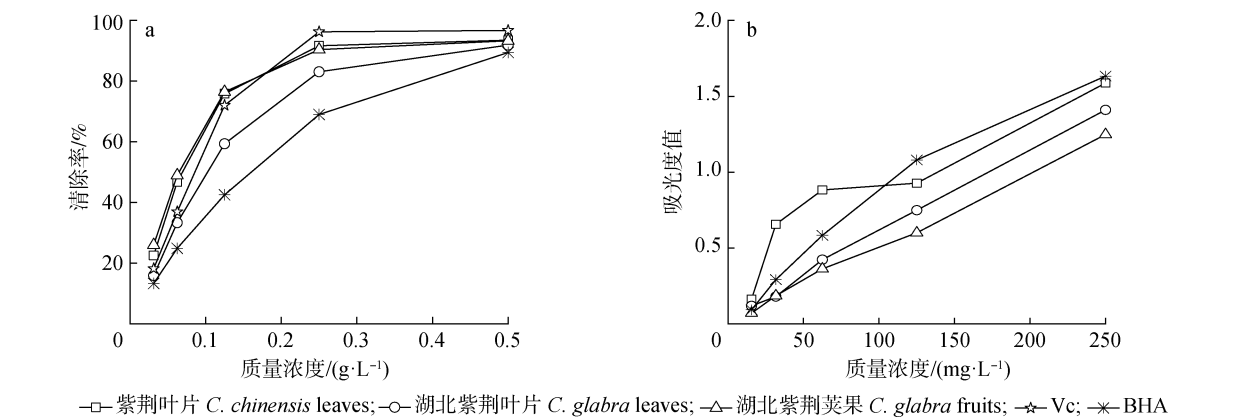


图 4 不同样品中单宁对 DPPH· 的清除能力 (a) 及 FRAP (b)

Fig. 4 DPPH· scavenging activities (a) and FRAP (b) of tannins from different samples

由表 2 可知,当质量浓度为 125 mg/L 以下时,紫荆叶片单宁的 FRAP 值要高于阳性对照 BHA 及其他两种单宁样品;当质量浓度为 125 mg/L 及以上时,各组 FRAP 值趋于稳定,此时各组吸光度值的大小关系为:BHA > 紫荆叶片单宁 > 湖北紫荆叶片单宁 > 湖北紫荆荚果单宁。

表 2 不同样品中单宁的总抗氧化能力

Table 2 Total antioxidant activities of tannins from different samples

样品 sample	不同质量浓度下的 FRAP 值 FRAP values at different mass concn./ (mmol·g ⁻¹)				
	15. 625 mg/L	31. 25 mg/L	62. 5 mg/L	125 mg/L	250 mg/L
紫荆叶片 <i>C. chinensis</i> leaves	6. 26 ± 0. 71	15. 46 ± 0. 16	10. 56 ± 0. 21	5. 56 ± 0. 08	4. 84 ± 0. 07
湖北紫荆叶片 <i>C. glabra</i> leaves	4. 01 ± 0. 29	3. 54 ± 0. 26	4. 81 ± 0. 12	4. 44 ± 0. 32	4. 28 ± 0. 09
湖北紫荆荚果 <i>C. glabra</i> fruits	1. 61 ± 0. 42	3. 67 ± 0. 08	4. 05 ± 0. 17	3. 51 ± 0. 39	3. 78 ± 0. 54
BHA	2. 73 ± 0. 59	6. 34 ± 0. 12	6. 81 ± 0. 70	6. 51 ± 0. 15	4. 98 ± 0. 02

取 125 mg/L 时的 FRAP 值作为总抗氧化能力值。由表 2 结果可以发现,此时,3 种植物缩合单宁样品的 FRAP 值都要低于阳性对照 BHA,表明样品的总抗氧化能力要弱于 BHA。在 3 种样品中,紫荆叶片单宁表现出了最好的总抗氧化性,其 FRAP 值为(5.56 ± 0.08) mmol/g,仅略低于阳性对照 BHA(6.51 ± 0.15 mmol/g)。而湖北紫荆果荚单宁虽然在 DPPH 自由基清除能力测试中表现良好,但其总抗氧化能力最弱,FRAP 值仅为(3.51 ± 0.39) mmol/g。

3 结论

- 3.1** 紫荆叶片、湖北紫荆叶片和荚果的单宁含量测定结果表明:3 种紫荆原料中可溶性缩合单宁质量分数均较高,在 96.75 ~ 198.12 mg/g 之间。
- 3.2** 通过¹³C NMR 和 HPLC-MS 分析方法对缩合单宁的化学结构进行了分析,结果表明:3 种缩合单宁均主要由原花青素(PC)及原翠雀素(PD)组成,且均存在着倍酰基取代。
- 3.3** 3 种缩合单宁样品均表现出了一定的抗氧化活性,其中紫荆叶片及湖北紫荆荚果单宁对 DPPH·表现出较为突出的清除能力,其 IC₅₀值分别为 69.67 和 67.02 mg/L,略低于阳性对照 Vc(76.65 mg/L);紫荆叶片单宁还表现出良好的总抗氧化能力,是值得开发的天然抗氧化剂。

参考文献:

[1] 穆丽华,张东明. 紫荆化学成分的研究[J]. 中国中药杂志,2006,31(21):1795-1797.
MU L H,ZHANG D M. Studies on chemical constituents of *Cercis chinensis*[J]. China Journal of Chinese Materia Medica,2006,31(21):1795-

1797.

- [2] 孙达旺. 植物单宁化学[M]. 北京:中国林业出版社,1992;3.

SUN D W. Chemistry of Vegetable Tannins[M]. Beijing:China Forestry Publishing House,1992;3.

- [3] 石碧,狄莹. 植物多酚[M]. 北京:科学出版社,2000;32.

SHI B,DI Y. Plant Polyphenol[M]. Beijing:Science Press,2000;32.

- [4] PIZZI A. Tannins;Prospectives and actual industrial applications[J]. Biomolecules,2019,9(8):344.

- [5] 何强,姚开,石碧. 植物单宁的营养学特性[J]. 林产化学与工业,2001,21(1):80-85.

HE Q,YAO K,SHI B. Nutritional properties of vegetable tannins[J]. Chemistry and Industry of Forest Products,2001,21(1):80-85.

- [6] TERRILL T. Determination of extractable and bound condensed tannin concentrations in forage plants, protein concentrate meals and cereal grains[J]. Journal of the Science of Food & Agriculture,2010,58(3):321-329.

- [7] KRAUS T,YU Z,PRESTON C M,et al. Linking chemical reactivity and protein precipitation to structural characteristics of foliar tannins[J]. Journal of Chemical Ecology,2003,29(3):703-730.

- [8] CHEN X X,WU X B,CHAI W M,et al. Optimization of extraction of phenolics from leaves of *Ficus virens*[J]. Journal of Zhejiang University Science B;Biomedicine & Biotechnology,2013,14(10):903-915.

- [9] BENZIE I,STRAIN J J. The ferric reducing ability of plasma(FRAP) as a measure of “antioxidant power”:The FRAP assay[J]. Analytical Biochemistry,1996,239(1):70-76.

- [10] ZHANG L L,LIN Y M. Antioxidant tannins from *Syzygium cumini* fruit[J]. African Journal of Biotechnology,2010,8(10):2301-2309.

- [11] DUVAL A,AVEROUS L. Characterization and physicochemical properties of condensed tannins from *Acacia catechu* [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry,2016,64(8):1751-1760.

- [12] FU C L,LOO A E K,CHIA F P P,et al. Oligomeric proanthocyanidins from mangosteen pericarps[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry,2007,55(19):7689-7694.

- [13] KENNEDY F R,RICHARD L L. Analysis of condensed tannins in *Populus* spp. using reversed phase UPLC-PDA-(-) esi-MS following thiolytic depolymerization[J]. Phytochemical Analysis,2018,30(3):257-267.

- [14] CLÁUDIA P P,SUSANA M C,ROSÁRIO M D,et al. Evidence for galloylated type-A procyanidins in grape seeds[J]. Food Chemistry,2007,105(4):1457-1467.

- [15] KIMURA H,OGAWA S,AKIHIRO T,et al. Structural analysis of A-type or B-type highly polymeric proanthocyanidins by thiolytic degradation and the implication in their inhibitory effects on pancreatic lipase[J]. Journal of Chromatography A,2011,1218(42):7704-7712.

- [16] 廉晓蕊,朱若楠,吴洪钦,等. 沙果多酚的提取及组成分析[J]. 生物质化学工程,2022,56(3):29-34.

LIAN X X,ZHU R N,WU H Q,et al. Extraction and composition analysis of polyphenols from *Malus asiatica* Nakai[J]. Biomass Chemical Engineering,2022,56(3):29-34.